

Über das Verhalten von komplexen Ionen bei der Papierchromatographie

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

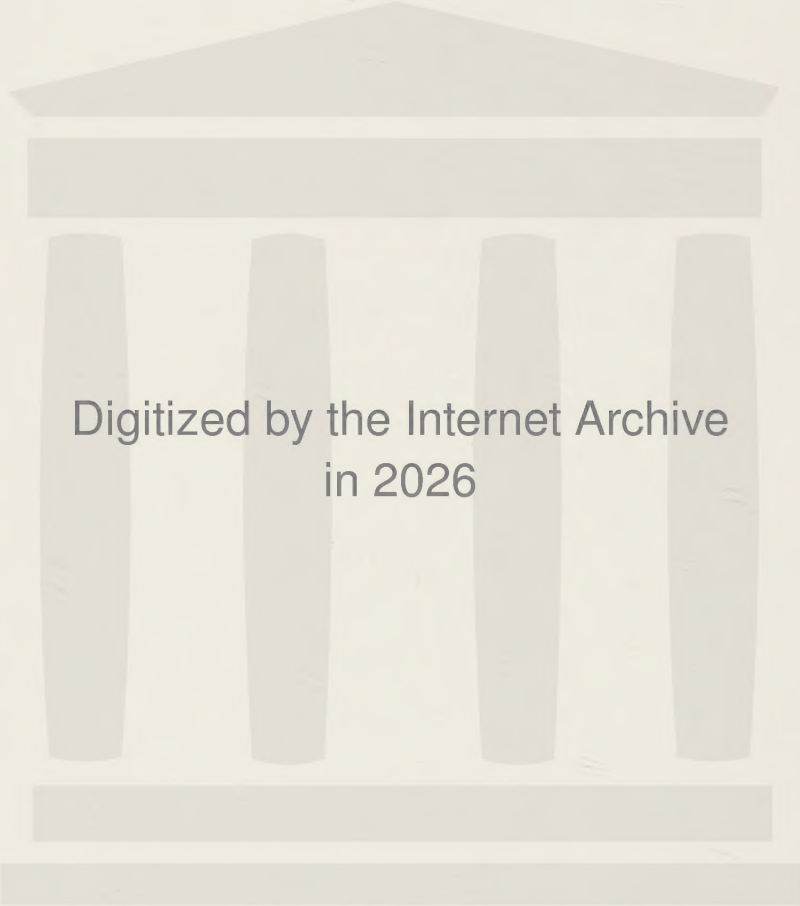
BAHA ERDEM

aus Istanbul (Türkei)

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1955



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0008

Über das Verhalten von komplexen Ionen bei der Papierchromatographie

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

BAHA ERDEM

aus Istanbul (Türkei)

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1955

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Erlenmeyer und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 6. Juli 1954.

Prof. Dr. E. Baldinger
Dekan.

Herrn *Baha Erdem* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 6. Juli 1954 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 6. Juli 1954 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

„Über das Verhalten von komplexen Ionen
bei der Papierchromatographie“

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anorgan.-Chem. Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Separatabdruck aus *Helvetica chimica acta*, Volumen XXXVII, Fasciculus septimus, 1954, und Volumen XXXVIII, Fasciculus primus, 1955.

Über das Verhalten von komplexen Ionen bei der Papierchromatographie I

Bei der anorganischen Papierchromatographie wurde gelegentlich beobachtet, dass, wenn auch nur ein Salz bzw. von diesem nur ein Ion zur Chromatographie gelangt, das Chromatogramm bei der Entwicklung mehrere Flecken erkennen lässt. So beobachteten *H. v. Hahn, E. Sorkin & H. Erlenmeyer*¹⁾ bei der Chromatographie von Co^{++} mit Butanol/Eisessig/Acetessigester/Wasser, dass die Co^{++} -Ionen drei dicht untereinander liegende, aber deutlich abgesetzte Farbflecken bilden. Als mögliche Deutung wurde angegeben, dass die drei Flecken durch drei verschiedenartig koordinierte Ionen des Co^{++} verursacht sein könnten.

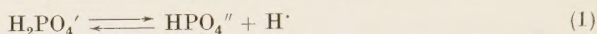
Über ein besonders gut untersuchtes Beispiel für das Auftreten solcher „Multi-spots“ berichtet *A. S. Curry*²⁾, der beobachtete, dass Kalium- oder Natrium-mono- oder -dihydrogenphosphat bei der absteigenden Chromatographie in Pyridin/Essigester/Wasser oder auch in Butanol/Wasser zwei getrennte Flecken ergeben, während Ammoniumphosphat und freie Orthophosphorsäure diesen Effekt nicht zeigen. Weiter wurde festgestellt, dass Anzahl und R_f -Werte der entstehenden Flecken vom pH der angewandten Phosphatlösung abhängt.

Auf Grund dieser sowie einiger weiterer Versuche spricht *Curry* die Vermutung aus, dass der am schnellsten wandernde Fleck dem Ion $\text{H}_2\text{PO}_4'$ zukommt, der mittlere dem Ion HPO_4'' und der langsame dem Ion PO_4''' .

¹⁾ Exper. 7, 258 (1951).

²⁾ Nature 171, 1026 (1953).

Mit dieser Vorstellung wurde angenommen, dass im Chromatogramm die zu erwartende Einstellung des Gleichgewichtes



verzögert ist. Während bei Co^{++} -Komplexen an relativ hohe Beständigkeitskonstanten gedacht werden kann, ist für das Gleichgewicht (1) eine solche verzögerte Einstellung nicht zu erwarten.

Zur weiteren Abklärung der Gleichgewichtsverhältnisse und des Trennungsmechanismus im Chromatogramm machte *Curry* noch Versuche mit Substanzen, die mit radioaktivem P indiziert waren, d. i. mit einem Gemisch von $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ und $\text{Na}_2\text{H}^{31}\text{PO}_4$. Beim Chromatographieren dieses Gemisches erhielt er zwei getrennte Flecken, die beide eine deutliche Radioaktivität zeigten. Daraus schliesst er, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen der als $\text{H}_2^{32}\text{PO}_4'$ vorliegenden Phosphorsäure und dem $\text{H}^{31}\text{PO}_4''$ in wässriger Lösung schnell erfolgt. Es ist demnach mit der Möglichkeit zu rechnen, dass unter den Bedingungen der Chromatographie Gleichgewichtseinstellungen verzögert werden. *A. S. Curry* vermutet: „... this double spot phenomenon does mean, that, where polyvalent ions are encountered, it is possible that multi-spots may be obtained“¹⁾.

Es stellt sich somit die Frage nach der Besonderheit der Verhältnisse, die in einem „Papierchromatogramm“ vorliegen.

Um für eine Diskussion weitere Unterlagen zu gewinnen, wurden die folgenden Versuche durchgeführt.

Nach *J. Bjerrum*²⁾ muss man vermuten, dass bei den Metall-Ammin-Komplexen die Komplexbildung stufenweise erfolgt³⁾. Eine solche Lösung enthält demnach in Abhängigkeit von der NH_3 -Konzentration mehrere koordinationschemisch verschiedene Partikeln, die sich durch wechselnden Gehalt von NH_3 und H_2O in der Koordinations-sphäre unterscheiden.

Um zu erfahren, ob es gelingt, solche verschiedenartige komplexe Cadmium-Ionen papierchromatographisch zu trennen, wurden Cadmiumacetat-Lösungen mit NH_3 versetzt und unter Zusatz verschiedener Lösungsmittel aufsteigend chromatographiert⁴⁾, wobei im entwickelten Chromatogramm das Cd^{++} mit Quercetin⁵⁾ sichtbar gemacht wurde.

Eine Aufspaltung des Cd-Fleckens war besonders deutlich in dem System Cadmiumacetat-Ammoniak-Wasser-Propanol zu beobachten. Bei Variation der NH_3 -Konzentration fanden wir, dass, wenn eine Lösung Propanol: 2-n. NH_4OH 60:40 verwendet wurde, eine deutliche Aufspaltung in drei Flecken stattfindet. Die scharf abgezeichneten Flecken von ungefähr gleichem Umfang haben die Rf-Werte 0,84, 0,38, 0,16 (Fig. 1.)⁶⁾

¹⁾ Über weitere Fälle des Auftretens von Multispots siehe *C. S. Hanes & F. A. Isherwood*, *Nature* **174**, 1107 (1949); *C. H. Hassall & S. L. Martin*, *Soc.* **1951**, 2766; *D. H. Pater-son & L. M. Reincke*, *Am. Soc.* **72**, 3598 (1950).

²⁾ *J. Bjerrum*, *Metal Amine Formation in Aqueous Solution*, Kopenhagen 1941; s. a. *G. Schwarzenbach*, *Z. angew. Ch.* **62**, 218 (1950).

³⁾ S. hierzu *Yvette Wormser*, *Bl.* **1954**, 387.

⁴⁾ Es wurde *Whatman*-Papier Nr. 1 verwendet.

⁵⁾ *A. Weiss & S. Fallab*, *Helv.* **37**, 1253 (1954).

⁶⁾ Die gleichen Farbstufen traten auch beim normalen Tüpfeln eines $\text{Cd}^{++}\text{-NH}_3$ -Fleckens mit Quercetin als Zonen in Erscheinung.

Um sicherzustellen, dass alle drei Flecken Cadmium-haltig sind, wurden sie aus dem Chromatogramm ausgeschnitten, eluiert und das Cd^{++} mikrochemisch mit Rubidiumchlorid nachgewiesen.

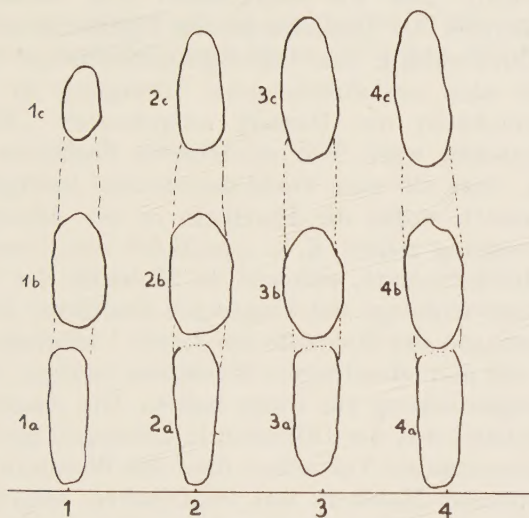


Fig. 1.

Laufzeit 14 Stunden.

Sprühmittel: α) Quercetin; β) 12-proz. NH_3 .

		Gew. Licht	UV.
1 ca. 30% Cd-acetat	1a—4a	schwach gelb	gelbbraun
2 „ 50 „	1b—4b	zitronengelb	leuchtend gelb
3 „ 75 „	1c—4c	braun	dunkelviolet
4 „ 100 „			
5 Lösungsmittelfront			

Es ist nicht leicht, begründete Vorstellungen über die zu solchen „Multi-spots“-Aufspaltungen führenden Reaktionen zu erhalten. Benutzt man für eine Diskussion die koordinationschemische Betrachtungsweise, so wäre von der Überlegung auszugehen, dass die für die chromatographischen Effekte verantwortlichen Gleichgewichte resultieren aus Übergängen der zentralen Ionen (Cd^{+2} bzw. P^{+5}) aus einem Koordinationsbereich in einen andern. Berücksichtigt man weiter die Feststellung von A. S. Curry, der bei Verwendung von mit radioaktivem Phosphor indizierten Ionen in wässriger Lösung eine sehr schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen den verschiedenen Ionen der Phosphorsäure beobachten konnte, während im Chromatogramm, wie die Aufspaltung zeigt, eine Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung anzunehmen ist, so würden diese Beobachtungen darauf hinweisen, dass bei den zur Chromatographie

führenden Gleichgewichten nicht nur ein Übergang des zentralen Ions aus dem „Koordinationsbereich“ der stationären Phase in den „Koordinationsbereich“ des Lösungsmittels erfolgt, da sonst im letzteren zumindest das Gleichgewicht sich sehr rasch einstellen würde.

Um eine Arbeitshypothese zu gewinnen, kann man von der Vorstellung ausgehen, dass die Reaktionen sich ausschliesslich im Koordinationsbereich der Grenzfläche des Papiers abspielen, so dass die bei der Entwicklung des Chromatogramms zu beobachtende Wanderung als eine zweidimensionale Bewegung in der aus den Grenzflächenmolekülen des Papiers aufgebauten „Koordinationsfläche“ zu verstehen wäre. Für adsorbierte Partikeln hat nun *M. Volmer* gezeigt, dass sie eine zweidimensionale bewegliche Schicht ausbilden können¹⁾, wobei die Partikeln in der Adsorptionsschicht eine Wärmebewegung zeigen, d. h. „es findet eine Verschiebung der adsorbierten Molekeln statt, während die Moleküle der Unterlage nur um ihre Gleichgewichtslage Schwingungen ausführen können. Durch das Hinausschwingen der Moleküle der festen Unterlage sind nun Zusammenstösse mit den adsorbierten Molekülen bedingt, die eine jedesmalige Richtungsänderung zur Folge haben. Die Ausbreitung erhält dadurch Ähnlichkeit mit der Diffusion in Lösungen und in Gasen“²⁾.

Zu den interessanten Versuchen über die Wanderung von adsorbierten Benzophenon-Molekeln auf Glasflächen schreibt *Volmer* in einem Bericht³⁾: „... Those molecules which are not yet finally condensed but only adsorbed, can migrate on the surface by virtue of thermal motion, but they cannot at once leave the surface because they are bound by the energy given off in the form of heat of adsorption.“

Man kann weiterhin vermuten, dass zwischen den in einer solchen beweglichen zweidimensionalen Adsorptionsschicht sich befindenden Partikeln die Gleichgewichtseinstellungen – die in echten Lösungen rasch erfolgen – verzögert sind.

Als Hinweis dafür, dass eine solche die in der Grenzfläche des Papiers vorhandenen Koordinationsstellen berücksichtigende Interpretation möglich ist, kann die Beobachtung bewertet werden, dass, wenn man auf einem nicht vorbehandelten *Whatman*-Filterpapier (Nr. 1) Na_7^+ oder K^+ -Ionen laufen lässt, diese die im Papier vorhandenen Ca^{++} -Ionen vor sich hertreiben, d. h. augenscheinlich diese Ca^{++} -Ionen aus der Koordinationsfläche des Papiers verdrängen⁴⁾.

¹⁾ Vgl. *K. Spangenberg*, „Wachstum und Auflösung der Kristalle“ in Handb. d. Naturwiss., 2. Aufl., Jena 1934, Bd. 10, 377; *H. Seifert*, Fortschr. Miner., Krist., Petr. **20**, 354/55 (1936). Über Grenzflächendiffusion s. a. *J. A. Hedvall*, Einführung in die Festkörperchemie, Braunschweig 1952, S. 63/64. Vgl. auch *H. Seifert*, in *Gomer & Smith* Structure and Properties of solid Surfaces, Chicago 1953, S. 338.

²⁾ *M. Volmer & G. Adhikari*, Z. physikal. Ch. **119**, 46 (1926).

³⁾ Transact. Faraday Soc. **28**, 359 (1932).

⁴⁾ *H. Seiler, E. Sorkin & H. Erlenmeyer*, Helv. **35**, 120 (1952).

Rechts und links von der Laufbahn der Alkali-Ionen bleiben die Ca^{++} -Ionen im Papier, weil sie nicht verdrängt werden, bei einer solchen Chromatographie an ihrem Platz, was zeigt, dass das Lösungsmittel allein die Ablösung der Ca^{++} -Ionen nicht verursacht.

Zusammenfassung.

Es wurden mit NH_3 -haltigen Cadmiumacetatlösungen im Papierchromatogramm Aufspaltungen bis zu 3 Flecken (Multipots) erhalten.

Über das Verhalten von komplexen Ionen bei der Papierchromatographie II¹⁾

Die Fähigkeit der Aminosäuren, mit Kupfer stabile Komplexe auszubilden, ist in der Retentions-Papierchromatographie²⁾ benutzt worden, wobei die zu bestimmenden Aminosäuren auf der Startlinie aufgetragen werden und dem zur Entwicklung des Chromatogramms verwendeten Lösungsmittelgemisch — Tetrahydro-furan/Wasser — Kupferacetat zugesetzt wird. Aus der vorbeiwandernden Kupferfront binden nun die Aminosäuren Cu^{++} unter Entstehung von Komplexen, die im verwendeten Lösungsmittel schwer löslich sind und am Startpunkt verbleiben. Die so in der Kupferfront entstandenen Lücken werden nach Besprühen mit Rubeanwasserstoff sichtbar, und ihre Grösse bildet ein Mass für die Menge der aufgetragenen Aminosäure.

Ein vollständig andersartiges Bild erhält man, wie wir fanden, wenn man ein Retentionschromatogramm mit Dioxan/Wasser 60:40 als Lösungsmittel und die Komplexbildung — z. B. mit Valin, Threonin und Tyrosin — mit Kupfersulfat durchführt³⁾.

¹⁾ B. Erdem & H. Erlenmeyer, *Helv.* **37**, 2220 (1954).

²⁾ Th. Wieland & E. Fischer, *Naturwiss.* **35**, 29 (1948); Th. Wieland, K. Schmeiser, E. Fischer & H. Maier-Leibnitz, *Naturwiss.* **36**, 280 (1949); Th. Wieland, *Angew. Chem.* **60**, 313 (1948); Th. Wieland & L. Wirth, *ibid.* **62**, 473 (1950); **63**, 171 (1951); Th. Wieland & U. Feld, *ibid.* **63**, 258 (1951).

³⁾ Zu allen Versuchen wurde *Whatman*-Papier Nr. 1 verwendet.

Fig. 1 zeigt ein solches Chromatogramm, in dem deutlich an der Stelle, wo die Aminosäure aufgetragen wurde, „Berge“ in der Kupferfront sich ausgebildet haben. Macht man nicht nur das Kupfer mit Rubeanwasserstoff sichtbar, sondern auch die Aminosäure mit Ninhydrin, so zeigt sich, dass die Aminosäuren sich über den „Bergen“ befinden.

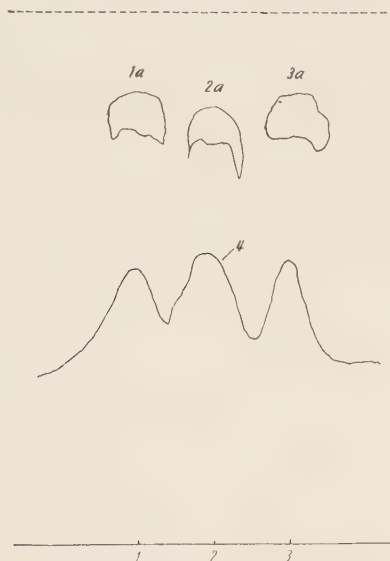


Fig. 1.

- | | |
|-------------|---------------------------|
| 1 Valin. | 1a-3a Rotviolett. |
| 2 Threonin. | 4 Cu-Front. |
| 3 Tyrosin. | ----- Lösungsmittelfront. |

Lösungsmittel: Dioxan/Wasser 60:40+0,1% CuSO_4 ; Laufzeit: 15 Std.;

Sprühreagens: a) Ninhydrin, b) Rubeanwasserstoff.

Bei einer zeitlichen Analyse der Entstehung solcher Chromatogramme, bei der zu verschiedenen Zeitpunkten die Verteilung fixiert wurde, wurden Bilder erhalten, die vermuten lassen, dass Kupfer mit der Aminosäure reagiert und im Reaktionsgemisch kupferhaltige Partikel sich ausbilden, die rascher wandern als die Kupferfront. Aus dem System lösen sich aber sehr früh die Aminosäuren ab und wandern noch vor den Kupfer-„Bergen“ und der Kupferfront.

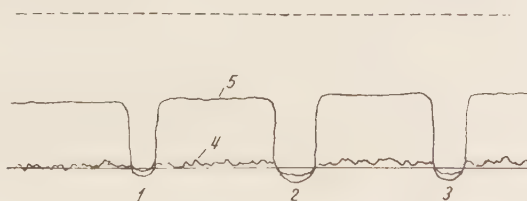


Fig. 2.

- | | |
|-----|---|
| 1-3 | 1; 2; 3 Tropfen Glycinlösung à 7 γ Glycin. |
| 4 | 1. Cu-Front. |
| 5 | 2. Cu-Front. |
| | ----- Lösungsmittelfront. |

Lösungsmittel: Tetrahydro-furan/Wasser 90:10 + 0,1% Cu-acetat + 1% Eisessig;

Laufzeit: 15 Min.; Sprühreagens: Rubeanwasserstoff.

Ein identisches Chromatogramm wurde auch mit Dioxan/Wasser und Ni-Sulfat als Komplexbildner erhalten.

Sehr eigenartig ist auch das Chromatogramm, das man bei einer zeitlichen Analyse des von *Th. Wieland* angegebenen Retentionssystems erhält. Unterbricht man das unter den von uns angewendeten Bedingungen zur vollen Entwicklung bis zu 6 Std. benötigende Chromatogramm bereits nach 15 Min., so erhält man nach dem Sichtbarmachen ein zwei Kupferfronten aufweisendes Chromatogramm (Fig. 2), wobei die Farbintensität der oberen Cu^{++} -Zone viel geringer ist als die der unteren. Bei längere Zeit laufenden Chromatogrammen nähern sich diese beiden Fronten und verschmelzen schliesslich zu einer Front. Um Verständnis für diese Vorgänge zu gewinnen, trugen wir Kupferacetat auf und entwickelten mit Tetrahydro-furan. Nach dem Sichtbarmachen mit Rubeanwasserstoffsäure erhielt man nach 15 Min. Chromatogramme wie Fig. 3, in denen gleichfalls deutlich zwei Kupferzonen zu erkennen sind. Die gleiche Versuchsanordnung ergibt nach 2 Std. Laufzeit Chromatogramme mit nur einer einheitlichen Kupferzone (Fig. 4).

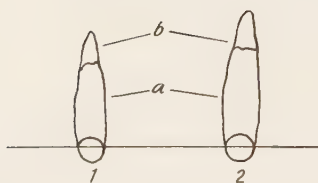


Fig. 3.

1 Ca. 14 γ }
2 Ca. 21 γ } Cu-Acetat.

----- Lösungsmittelfront.

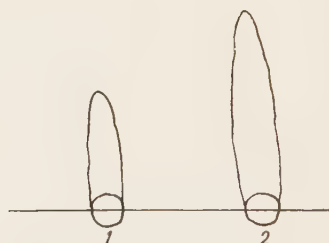


Fig. 4.

a) Dunkle Zone.
b) Helle Zone.

Lösungsmittel: Tetrahydro-furan/Wasser 90:10; Laufzeit: 15 Min. (Fig. 3);
2 Std. 45 Min. (Fig. 4); Sprühreagens: Rubeanwasserstoff.

Zusammenfassung.

Die Komplexbildung zwischen Metallionen und Aminosäuren wird papierchromatographisch unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Curriculum vitae.

Ich, *Baha Erdem* aus Istanbul (Türkei), wurde am 18. Februar 1912 als Sohn des Hüsni Erdem, Lehrer, und seiner Frau Vedia geb. Ibrahim, in Istanbul geboren.

Von 1918–1923 besuchte ich die Volksschule in Istanbul, anschliessend das Lyzeum dortselbst, wo ich im Juli 1929 das Maturitäts-examen bestand. Als Stipendiat der türkischen Regierung besuchte ich sodann zunächst im Jahre 1929 das Oberrealgymnasium Plön in Holstein (Deutschland), hierauf 1930 einen Kurs für Ausländer an der Universität Berlin. Im Wintersemester 1930/31 immatrikulierte ich mich an der Technischen Hochschule Hannover mit Chemie als Hauptfach. 1933 bestand ich dort die Diplom-Vorprüfung und führte 1934–1936 eine Diplomarbeit aus. Im Juni 1936 schloss ich meine Studien als Diplom-Ingenieur mit dem Examen in den Fächern anorganische Chemie, organische Chemie, allgemein-chemische Technologie, physikalische Chemie, Elektrochemie und Brennstoffchemie ab.

Im Oktober 1938 habilitierte ich mich an der Universität Istanbul. Ich halte seitdem an dem unter Leitung von Prof. F. Arndt stehenden Institut Vorlesungen über Probleme der analytischen Chemie.

Im Jahre 1937 publizierte ich ein Werk über quantitative Analyse, das nun in der 3. Auflage erscheint. Ferner gab ich 1948 die türkische Übersetzung des 1. Bandes des Lehrbuchs der anorganischen Chemie von H. Remy heraus.

1953 konnte ich mich auf Grund eines von der Faculté des Sciences der Universität Istanbul bewilligten Auslandurlaubs an der Universität Basel immatrikulieren und begann unter Leitung von Herrn Prof. H. Erlenmeyer die vorliegende Arbeit.

Im Verlauf meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Hannover: Beger, W. Biltz, Braune, Geilmann, O. Keppeler, W. Klemm, Precht, G. Schiemann, A. Skita.

In Istanbul: F. Arndt.

In Basel: H. Erlenmeyer, M. Brenner, C. Grob und T. Reichstein.

All diesen Herren bin ich für ihre Bemühungen zu grossem Dank verpflichtet. Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Erlenmeyer für seine zahlreichen, wertvollen Ratschläge und sein stetes Wohlwollen.

